

纤维基相转移催化剂催化 CO₂ 转化性能研究

荣禄浩 肖剑*

华北理工大学药学院

DOI:10.12238/jief.v6i3.7879

[摘要] 本文主要论述以市售腈纶纤维为载体,制备新型纤维基相转移催化剂(PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F);运用X射线光电子能谱(XPS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)及元素分析(EA)等技术,验证PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F的微观结构;PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F可在常压CO₂、80°C条件下催化环氧氯丙烷与二氧化碳(CO₂)的环加成反应,反应24 h后目标产物收率可达46%。此外,提出合理的非均相催化机制。该实验简单可行,适用于化学、药学本科生的创新实验。

[关键词] 腈纶纤维;绿色化学;CO₂环加成;相转移催化

中图分类号: G633.8 **文献标识码:** A

The research of CO₂ conversion by fiber-supported phase transfer catalyst

Luhao Rong Jian Xiao*

North China University of Science and Technology

[Abstract] This work mainly discusses the preparation and application of a novel fiber supported transfer catalyst (PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F) using commercially available polyacrylonitrile fiber(PANF) as the carrier. The microstructure of PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F was verified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and elemental analysis (EA). PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F can catalyze the cycloaddition reaction of epichlorohydrin with carbon dioxide (CO₂) at atmospheric pressure and 80 °C, and the yield of the target product can reach 46% after reaction for 24 h. In addition, a reasonable heterogeneous catalytic mechanism is proposed. The experiment is simple and feasible, which is suitable for innovative experiments of undergraduates in chemistry and pharmacy.

[Key word] Polyacrylonitrile fiber; Green chemistry; CO₂ cycloaddition reaction; transfer catalysis

引言

自人类社会进入工业化时代以来,化石燃料大量使用,以CO₂为主的温室气体排放量迅速增加,进而引发温室效应,这些变化导致了灾害性气候事件的频发,对自然生态和人类经济活动都产生了负面影响。为了应对这一全球危机,国际社会广泛认同了减少温室气体排放,实现低碳发展的重要性。我国在2020年9月明确提出,要在2030年前实现“碳达峰”,并在2060年前实现“碳中和”。由此可见,CO₂作为一种丰富的可再生的碳资源,对其捕获和再利用在解决资源短缺和环境问题中尤为重要。其中化学法实现CO₂高效转化并制备高附加值化学品的策略,对提升经济效益及减轻环境压力具有重要意义^[1-2]。

相转移催化是CO₂高效转化再利用的常用手段,该法在催化环状碳酸酯生成、羧酸衍生物合成、喹啉二酮合成等反应中发挥着重要作用。然而,均相相转移催化剂虽然催化活性普遍较高,但是在催化剂的分离、回收中常伴随着产物的损失及萃取溶剂的消耗,易造成化工品经济价值降低与环境二次污染。与均相

相转移催化剂相比,非均相负载型相转移催化剂具有性质稳定、不易流失、易回收等优势,因此从提升经济效益和环境保护双重角度综合考虑,开发新型非均相相转移催化剂具有重要的现实意义^[3]。

现阶段大多数负载型相转移催化剂载体采用介孔分子筛、MOF、石墨烯、复合物等材料,尽管这些载体材料存在潜在的应用价值,但它们在催化剂制备、催化剂用量、反应时间、CO₂压力、反应温度等方面仍存在很多缺陷。因此,选择合适的载体材料制备非均相相转移催化剂,并将其应用于在低压、常压等温和催化条件高效催化CO₂转化具有较高研究价值^[4]。

腈纶纤维(PANF)通常是指使用85%以上的丙烯腈与第二和第三单体的共聚物,有合成羊毛之称。其具有良好的耐酸性、抗氧化性和耐溶剂性等优势,且廉价易得,因此可被用作理想载体,制备负载型纤维基催化剂^[5]。此外,腈纶纤维表面含有大量的氰基与甲氧羰基,可通过化学修饰法向其表面接枝不同种类的胺、有机膦链段,而后通过与卤代烃的双分子亲核取代

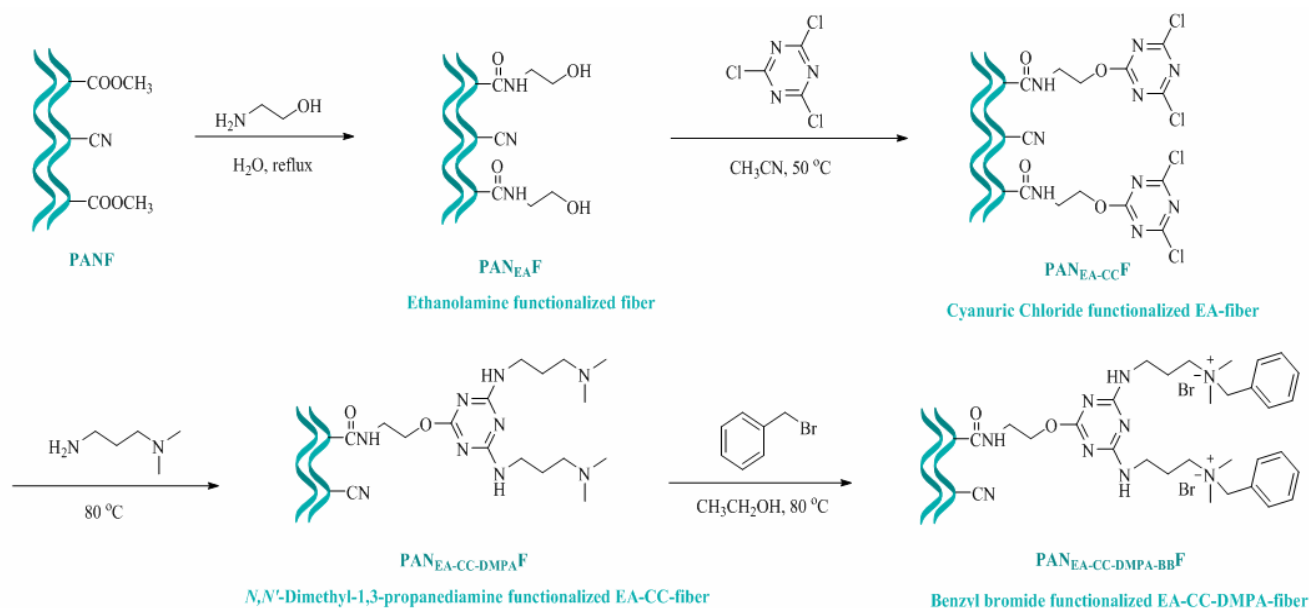


图1 系列功能化纤维合成路线

反应,理论上可以在纤维原位生成季铵盐或季膦盐相转移催化剂 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA-BB}}\text{F}$ 。因此本论文拟设计、制备纤维基季铵盐型相转移催化剂,并将其应用于非均相催化 CO_2 转化,以制备高附加值的环状碳酸酯。需要注意的是,该季铵盐功能化纤维 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA-BB}}\text{F}$ 并非首次出现,在之前曾将该纤维应用于作为螯合金属钯的配体^[6],本文主要探究 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA-BB}}\text{F}$ 的催化应用价值。

【实验部分】

1 纤维基相催化剂的制备

1.1 乙醇胺功能化纤维($\text{PAN}_{\text{EA}}\text{F}$)的制备

将1gPANF、30mL乙醇胺和15mL去离子水加入单颈烧瓶中在115°C下反应2h。然后用镊子取出功能化纤维,用1L60°C水冲洗至洗脱液中性,然后在60°C下干燥过夜。通过公式(1)计算得 $\text{PAN}_{\text{EA}}\text{F}$ 的增重为14.62%。

$$\omega\% = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

其中: m_1 、 m_2 为纤维前后的质量。

1.2 三聚氯氰功能化纤维($\text{PAN}_{\text{EA-CC}}\text{F}$)的制备

在单颈烧瓶中加入1g $\text{PAN}_{\text{EA}}\text{F}$ 、5g三聚氯氰和50mL乙腈,在50°C下反应18h。反应结束后,用镊子取出功能化纤维,用150mL50°C乙腈洗涤,直至滤液澄清,然后在60°C下干燥过夜。计算得 $\text{PAN}_{\text{EA-CC}}\text{F}$ 的增重为16.97%。

1.3 叔胺功能化纤维($\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA}}\text{F}$)的制备

将1g $\text{PAN}_{\text{EA-CC}}\text{F}$ 和50mLN,N'-二甲基丙-1,3-二胺加入单颈烧瓶中,在80°C反应11h。反应结束后,用镊子将功能化纤维从反应溶液中取出,用1L60°C的水洗涤至滤液为中性。在60°C下干燥过夜。 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA}}\text{F}$ 增重为8.9%。

1.4 苄基季铵盐型功能化纤维($\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA-BB}}\text{F}$)的制备

在单颈烧瓶中加入1g $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA}}\text{F}$ 、1.1g溴苄和30mL乙醇。

在80°C下回流6h,用镊子取出功能化纤维,用150mL50°C乙醇洗涤,将滤液用TLC检测,在254nm的紫外光下无荧光点为洗涤干净。在60°C下干燥过夜。 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA-BB}}\text{F}$ 的增重为38.73%。

2 催化剂的表征

2.1 系列功能化纤维的官能度测试

通过公式(2)计算得 $\text{PAN}_{\text{EA}}\text{F}$ 、 $\text{PAN}_{\text{EA-CC}}\text{F}$ 、 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA}}\text{F}$ 和 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA-BB}}\text{F}$ 的官能度F,分别为2.127、0.980、0.622、1.632mmol/g。证明功能化腈纶纤维被成功制备。

$$F = \frac{\omega\%}{(1 + \omega\%) \times M} \times 1000 \quad \text{式(2)}$$

F: 不同纤维的官能度,由增重决定。

其中: $\omega\%$ —各部分纤维增重;

M—相应接枝基团的分子量。

2.2 功能化纤维的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析与X射线衍射光谱分析(XRD)分析

在红外光谱中,原纤维与改性纤维在2243 cm^{-1} 和1734 cm^{-1} 处的吸收波段分别归因于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。与原纤维相比,改性纤维的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 吸收带被削弱,因为在改性过程中,PANF中的氰基与甲氧羰基发生了反应。但改性纤维的红外光谱中仍存在这两个吸收峰,这表明改性过程并不会破坏PANF的主要结构(图2A, a-d)。 $\text{PAN}_{\text{EA}}\text{F}$ 的红外光谱在1658 cm^{-1} 和1546 cm^{-1} 处观察到新的吸收带,这些吸收带是由于 $-\text{CONH}-$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 键弯曲振动产生的(图2A, b-d)。在 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA}}\text{F}$ 的红外光谱中,1,3,5-三嗪环在1575 cm^{-1} 处的伸缩振动表明三聚氯氰的成功接枝;此外 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA}}\text{F}$ 的红外光谱在809 cm^{-1} 处有一个吸收带,这是由 $\text{C}-\text{Cl}$ 单键的伸缩振动引起的,这些都表明三聚氯氰被成功修饰于 $\text{PAN}_{\text{EA}}\text{F}$ 中(图2A, c)。 $\text{PAN}_{\text{EA-CC-DMPA-BB}}\text{F}$ 的红外光谱中731 cm^{-1}

和702cm⁻¹的吸收峰是由单取代芳环上C-H的面外弯曲振动引起的(图2A, d)。

PANF的XRD谱图在17.03° 处的强反射和29.49° 处的弱反射, 分别属于PANF(100)和(110)晶面的六角形晶格(图2B, a)。经过多次改性后, PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F在17.03° 和29.49° 处的XRD衍射峰没有消失, 说明PANF的主体结构没有改变(图2B, b)。

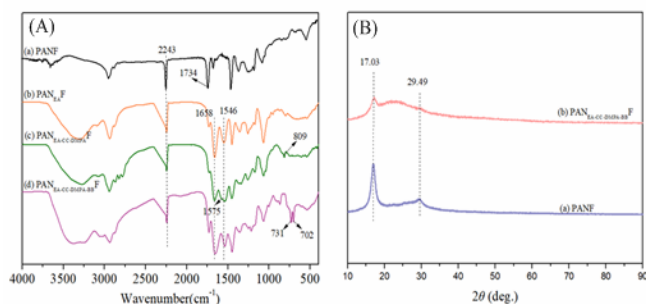


图2 A(a) PANF, (b) PAN_{EA}F, (c) PAN_{EA-CC-DMPA}F和(d) PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F的红外光谱图; 图2B (a) PANF和(b) PAN_{EA-CC-DMPA-BB}F的XRD图谱

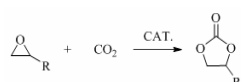
3 功能化纤维催化CO₂转化实验

3.1 纤维基催化剂催化CO₂转化性能测试

将上述纤维基相转移催化剂应用于催化环氧氯丙烷与CO₂的环加成反应, 测试功能化纤维催化CO₂转化的活性。通过优化催化剂用量、反应温度、时间等参数, 确定最优催化条件, 实验数据筛选如表1所示。

该反应分别探究了温度、时间等参数, 验证了催化剂2mol%用量下, 温度为80oC, 反应时间为24h, CO₂常压的条件下, 可达到最佳催化效果, 该反应GC收率最高可达46%(表1, 组2)。

表1 纤维基相转移催化剂催化CO₂转化性能条件筛选



组	温度 (°C)	时间 (h)	CO ₂ 压力	GC 收率
1	50	24	常压	19%
2	80	24	常压	46%
3	100	24	常压	38%
4	80	12	常压	25%
5	80	36	常压	45%

3.2 克级放大反应

将该反应环氧氯丙烷底物量提升至0.1mol, 在上述最优条件下(80oC、24h、催化剂用量2mol%、常压CO₂)实现放大克级催化, 后减压精馏收集产品, 产品收率42%, 经核磁鉴定: ¹HMR(400

MHz, CDC13) δ 5.0–4.96 (m, 1H), 4.61–4.57 (m, 1H), 4.42–4.38 (m, 1H), 3.81–3.70 (m, 2H), 为目标产物。

4 结语

本研究开发了一种新型的纤维基相转移催化剂, 该催化剂在温和的条件下(80oC、CO₂常压), 可催化环氧氯丙烷与CO₂的环加成反应。该反应在催化剂用量为2mol%、温度80oC、常压、反应时间24h条件下, GC收率可高达46%。在该反应中, 纤维催化剂表面的阳离子起到相转移的作用, 纤维表层季铵盐链段的抗衡阴离子作为亲核试剂起到催化作用。反应产物五元环状碳酸酯是一种重要的化工产品, 具有广泛的用途, 可以作为极性非质子溶剂、有机合成中间体、锂离子电池中的电解质和聚合物单体等。所以说, 我们研发的纤维基非均相相转移催化体系契合双碳战略目标, 符合“绿色化学”的理念, 具有提高经济效益及环境保护的双重优势, 有望实现CO₂的“变废为宝”。此外, 该实验操作简单, 且设计GC测试、柱层析分离、减压蒸馏操作, 后续可适用于本科生创新实验。

[课题项目]

华北理工大学校级教育教学改革研究与实践项目L2206; 大学生创新创业训练计划项目国家级立项(项目编号: T2023010)。

[参考文献]

- [1]耿昊.纤维离子型微环境构建及固定CO₂反应研究[D].天津:天津大学,2020.
- [2]王俐.中国提出双碳目标的历史背景、重大意义和实现路径[J].哈尔滨师范大学社会科学学报,2023,14(03):41–5.
- [3]GENG H, ZHANG C, TAO M, et al. Ionic microenvironment constructed in quaternary ammonium modified polyacrylonitrile fiber for efficient CO₂ fixation [J]. Journal of CO₂ Utilization,2021,49.
- [4]LI P,LIU Y,MI L,etal. Bifunctionalized polyacrylonitrile fibers as highly efficient and selective heterogeneous catalysts for cycloaddition of CO₂ with epichlorohydrin under mild conditions [J].Catalysis Today,2020,355:162–70.
- [5]ZHANG J,LI P,YANG Y,etal.Polyacrylonitrile fiber-based heterogeneous catalysts for organic transformations [J].ChemistrySelect,2022,7(27).
- [6]WU Z, REN B, ZHENG J, et al. Immobilization of Pd(0) nanoparticles on polyaza–ligand–functionalized polyacrylonitrile fiber as highly active catalyst for the Heck reaction [J].Journal of Catalysis,2023,427,115121.

作者简介:

荣禄浩(2004--),女,汉族,河北邢台人,本科在读,从事药物制剂学研究。